

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. August 2001 (16.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/58570 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01D 53/86**,  
B01J 23/78

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01307

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. Februar 2001 (07.02.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 06 103.6 11. Februar 2000 (11.02.2000) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **KRUPP UHDE GMBH** [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **SCHWEFER, Meinhard** [DE/DE]; Frensdorffstrasse 8, 44141 Dortmund (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Anwalt: **ACKERMANN, Joachim**; Postfach 11 13 26, 60048 Frankfurt (DE).

(54) Title: CATALYST FOR DECOMPOSING N<sub>2</sub>O, ITS USE AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR ZUM ABBAU VON N<sub>2</sub>O, DESSEN VERWENDUNG SOWIE VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for decomposing N<sub>2</sub>O during the production of nitric acid by bringing the waste gas, which contains N<sub>2</sub>O and which is exiting the absorption column, into contact with a catalyst containing at least one oxidic cobalt compound and at least one oxidic magnesium compound. The waste gas is brought into contact with the catalyst under conditions that permit N<sub>2</sub>O to be converted into gaseous nitrogen and oxygen. The content of oxidic cobalt compounds ranges from 0.1 to 50 wt. %, and the content of oxidic magnesium compounds range from 50 to 99.9 wt. % each with regard to the total mass of the catalyst. At least 30 % of the cobalt atoms in the catalyst are provided in a trivalent state. The production of the catalyst includes a dry mixing of the oxidic cobalt compounds and the oxidic magnesium compounds or corresponding precursors, which are transformed into oxidic compounds by annealing, and involves a compacting of the mixture while eliminating water until the resulting catalyst has the desired bulk density.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zum Abbau von N<sub>2</sub>O bei der Salpetersäureproduktion durch Kontaktieren des den Absorptionsturm verlassenden N<sub>2</sub>O-haltigen Abgases mit einem Katalysator, der mindestens eine oxidische Kobaltverbindung und mindestens eine oxidische Magnesiumverbindung enthält unter solchen Bedingungen, die eine Umwandlung von N<sub>2</sub>O zu gasförmigen Stickstoff und Sauerstoff erlauben. Der Gehalt an oxidischen Kobaltverbindungen liegt im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.% und der Gehalt an oxidischen Magnesiumverbindungen im Bereich von 50 bis 99,9 Gew.% jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators. Die Kobaltatome im Katalysator liegen zu mindestens 30 % in dreiwertigem Zustand vor. Die Herstellung des Katalysators beinhaltet ein trockenes Vermengen der oxidischen Kobaltverbindungen und der oxidischen Magnesiumverbindungen oder entsprechender Precusoren, die durch Temperung in die oxidischen Verbindungen übergehen, und ein Verdichten des Gemenges unter Ausschluss von Wasser, so dass der resultierende Katalysator die gewünschte Raumdichte aufweist.

WO 01/58570 A1

## Beschreibung

5

Katalysator zum Abbau von  $N_2O$ , dessen Verwendung sowie Verfahren zu seiner Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abbau von  $N_2O$  bei der Salpetersäureproduktion, einen Katalysator zum Abbau von  $N_2O$  sowie dessen Herstellung.

Bei der Ammoniakoxidation im Verlaufe der Salpetersäureproduktion entsteht neben dem gewünschten Stickstoffmonoxid  $NO$  auch das unerwünschte Lachgas  $N_2O$ . Dieses trägt in nicht unerheblichem Maße zum Abbau von stratosphärischem Ozon und zum Treibhauseffekt bei. Nach Reduzierung der Lachgasemissionen der Adipinsäureindustrie stellt die Salpetersäureproduktion die größte Quelle industrieller Lachgasemissionen dar. Es besteht daher aus Gründen des Umweltschutzes ein dringender Bedarf an technischen Lösungen, die Lachgasemissionen bei der Salpetersäureproduktion zu reduzieren. Eine Übersicht über den Ablauf der Salpetersäureproduktion und deren verschiedene Verfahrensvarianten ist in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Vol. A 17, VCH Weinheim (1991) gegeben.

Eine aussichtsreiche Möglichkeit zur Entfernung von  $N_2O$  aus industriellen Abgasen besteht in der Zersetzung von  $N_2O$  in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff mit Hilfe eines geeigneten Katalysators.

Zur Beseitigung von  $N_2O$  bei der  $HNO_3$ -Produktion existieren zahlreiche Vorschläge, welche zumeist auf einen katalytischen Abbau des  $N_2O$  zwischen den Pt-Netzen und den ersten Wärmetauschern basieren.

So beschreibt US-A-4,973,457 ein Verfahren zur Beseitigung von Distickstoffoxid, welches während der  $\text{NH}_3$ -Verbrennung gebildet wird, durch Retention der Gase für 0,1 bis 3 Sekunden bevor diese abgekühlt werden. Nach dem hier beschriebenen Verfahren soll bis zu 90%  $\text{N}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  5 zersetzt werden. Alternativ wird angegeben, daß die Gase zur selektiven Zersetzung und zur Verminderung der Retentionszeit auch mit einem Metall- oder Metalloxidkatalysator zusammengebracht werden können.

DE-A-19 805 202 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure, bei dem zur Vermeidung der Freisetzung von Lachgas die Reaktionsgase stromabwärts des Platinnetzes vor der Kühlung über einen temperaturstabilen Katalysator für die Umwandlung des in den Reaktionsgasen enthaltenen  $\text{N}_2\text{O}$  10 geführt werden. Der Katalysator wird hierbei einer extremen Wärmebelastung von 800 bis 1000°C, wie sie unmittelbar nach dem Austritt der Reaktionsgase aus dem Katalysatornetz vorherrscht, ausgesetzt. Als Katalysatoren werden vorzugsweise Edelmetalle oder Keramik eingesetzt. 15

In DE-A-19819882 wird ebenfalls ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  beschrieben, bei dem die Reaktionsgase der Ammoniakverbrennung vor Abkühlung, d.h. vor Kontakt mit einem Wärmetauscher über einen Katalysator geleitet werden, der vorzugsweise aus 8 Gew.%  $\text{CuO}$ , 30 Gew.%  $\text{ZnO}$  und 62 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht. Die Verweilzeit zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung ist vorzugsweise <0,1 Sekunden. 20

US-A-5,478,549 beansprucht ein Verfahren zur Herstellung von  $\text{NO}$  durch Oxidation von Ammoniak an Katalysatoren von Platingruppenmetallen, bei dem das unerwünscht entstehende  $\text{N}_2\text{O}$  zusammen mit dem Reaktionsgas zunächst über ein Fängersystem zur Rückgewinnung von flüchtigen Platingruppenmetallen geführt wird, und dann zur Zersetzung des  $\text{N}_2\text{O}$  über ein Katalysatorbett aus Zirkoniumoxid geleitet wird. Die Temperatur des Bettes soll 25  $\geq 600^\circ\text{C}$  betragen. 30

Eine Anordnung direkt hinter den Pt-Netzen erscheint deshalb als besonders erstrebenswert, da nur die den Pt-Netzen nachgeschaltete Schüttung von Raschigringen gegen eine entsprechende Katalysatorschüttung ausgetauscht  
5 oder eine einfache Vorrichtung zur Aufnahme des Katalysators unterhalb der Netze installiert werden müßte. Von Nachteil sind allerdings die extremen Bedingungen. Bei Temperaturen um 900°C, Wassergehalten im Bereich von 17% und NO-Gehalten von 10% werden nicht nur hohe Anforderungen an die Aktivität und Selektivität des Katalysators gestellt, sondern auch an dessen  
10 mechanische und thermische Beständigkeit. Ferner kann sich der Pt-Abbrand der Pt-Netze auf der Katalysatorschüttung niederschlagen und zu einer verminderten Selektivität des N<sub>2</sub>O-Abbaus führen, in dem auch das gewünschte Oxidationsprodukt NO zersetzt wird (Boudart et al., Journal of Catalysis 39, (1975), 383-394).

15 Bei einer Anordnung entsprechender Katalysatoren im Restgas, welches den Absorptionsturm mit einer Temperatur von 20-30°C verläßt, ist der Wassergehalt je nach Verfahrensvariante auf ca. 0,2 - 2 % begrenzt, der NO<sub>x</sub>-Gehalt beträgt ca. 200 - 1000 ppm. Die maximale Temperatur zum Betrieb  
20 dieses Katalysators ist durch die jeweilige Eingangstemperatur der Restgasturbine vorgegeben, was die Auswahl geeigneter Katalysatoren einschränkt.

Unter den zahlreichen Katalysatoren, deren prinzipielle Eignung zur Zersetzung  
25 und Reduktion von Lachgas nachgewiesen wurde (Kapteijn et al.; Appl. Cat. B: Environmental 9 (1996), 25-64), sind u.a. Übergangsmetall-beladene Zeolith-Katalysatoren zu nennen (US-A-5, 171, 553), deren potentielle Anwendbarkeit zur N<sub>2</sub>O-Minderung bei der Salpetersäureproduktion auch von Kapteijn erwähnt wird.

Im Falle von eisenhaltigen Zeolithen, z.B. Fe-ZSM-5, wird deren Aktivität zum Abbau von  $N_2O$  in Gegenwart entsprechender Mengen  $NO$  erhöht, was auf eine Reaktion unter Bildung von  $NO_2$  gemäß  $NO + N_2O \rightarrow N_2 + NO_2$  zurückgeführt wird, welche von Fe-ZSM-5 katalysiert wird (Kapteijn et al.,  
5 Journal of Catalysis 167 (1997), 256-265).

Entsprechend dieser Vorstellung wird auf den möglichen Einsatz dieser Katalysatoren zur Beseitigung von  $N_2O$  aus dem Restgas einer Salpetersäureproduktion hingewiesen, welches zu in etwa gleichen Teilen  $NO$   
10 und  $N_2O$  enthält. Der praktische Einsatz derartiger eisenhaltiger und kupferhaltiger Zeolithe dürfte allerdings problematisch sein, da hier ausdrücklich auf deren Desaktivierung unter hydrothermalen Bedingungen hingewiesen wird.

15 Eisenhaltige Zeolithe basierend auf Ferrierit zur Reduktion von  $N_2O$ -haltigen Gasen sind auch Gegenstand von WO 99/34901. Die hier eingesetzten Katalysatoren enthalten 80-90% Ferrierit sowie weitere bindende Anteile. Der Wasseranteil der zu reduzierenden Gase liegt im Bereich von 0,5 bis 5 Vol%. Bei einem Vergleich verschiedener Zeolith-Typen wurden mit Zeolithen vom  
20 FER (Ferrierit)-Typ beim Abbau von  $N_2O$  die besten Ergebnisse erzielt (77%  $N_2O$ -Abbau bei 400°C in Gegenwart von 1000 ppm  $NO$  und 3%  $H_2O$ ).

Die Gegenwart von  $NO_x$  beschleunigt hierbei den  $N_2O$ -Abbau, so daß ein solcher Katalysator zur Erzielung hoher Abbauraten an  $N_2O$  zweckmäßiger-  
25 weise im Restgas der Salpetersäureproduktion vor einer etwaigen DeNOx-Stufe, welche den  $NO_x$ -Gehalt des Abgases reduziert, angeordnet wird. DeNOx-Stufen in Salpetersäureanlagen aber werden bevorzugt nach dem SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduktion) mit entsprechenden Katalysatoren und  $NH_3$  als Reduktionsmittel bei Temperaturen von im Bereich  
30 von 250 bis 350°C betrieben. Das Vorschalten eines Katalysators zum  $N_2O$ -Abbau, welcher bei einer Temperatur von ca. 400°C arbeitet, ist damit aber aus

ökonomischer Sicht wenig sinnvoll, da das Abgas, welches beim Verlassen der Absorbers eine Temperatur von ca. 30°C aufweist zunächst auf ca. 400°C aufgeheizt und anschließend auf ca. 300°C abgekühlt werden müßte.

- 5 Katalysatoren zum Abbau von  $N_2O$ , welche keiner Aktivierung durch NO bedürfen, erscheinen deshalb zum Einsatz im Abgas der Salpetersäureproduktion als bevorzugt.

Derartige Materialien sind beispielsweise binäre Oxide wie  $Co_3O_4$  oder  $NiO$ ,  
10 deren hohe Aktivität zur  $N_2O$ -Zersetzung von Saito et al. in Actes du 2ième Congrès International sur la Catalyse, Technip, Paris 1961, 1937-1953 herausgestellt wird.

Danach wird ein vollständiger  $N_2O$ -Abbau über  $Co_3O_4$  schon bei ca. 360°C er-  
15 reicht. Von Nachteil ist jedoch der hohe Preis dieser Materialien.

In Actes du 2ième Congrès International sur la Catalyse, Technip, Paris 1961, 1937-1953 sind weitere binäre Oxide, wie z.B.  $Al_2O_3$  oder  $MgO$  und deren Eignung zur Zersetzung von  $N_2O$  beschrieben.

20

Diese im Vergleich zu  $Co_3O_4$  kostengünstigen Oxide besitzen jedoch nur eine schlechte Aktivität zur  $N_2O$  Zersetzung. So wird ein vollständiger  $N_2O$ -Abbau über  $MgO$  erst bei ca. 730°C erreicht.

- 25 Auch das Einbringen spezieller Co-Verbindungen in entsprechende, kostengünstige Matrices bzw. die Trägerung auf verschiedenen Supportmaterialien ist in der Literatur beschrieben. Die erreichten Aktiväten sind jedoch deutlich niedriger als die der reinen Co-Komponenten.

- 30 So steigt beim Einbringen des in Adv. Sci. Technol. (Faenza, Italy) (1999) 16, 585-592 beschriebenen  $LaCoO_3$  in eine keramische Matrix (mit 30%

Gewichtsanteil an  $\text{LaCoO}_3$ ) die für einen vollständigen Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  notwendige Temperatur von  $420^\circ\text{C}$  auf ca.  $650^\circ\text{C}$ .

DE-A-19700490 beansprucht einen Katalysator zur Zersetzung von Lachgas, der aus einem Gemisch von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  besteht und mit dem in reiner Form ein vollständiger  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau (ausgehend von 2000 ppm  $\text{N}_2\text{O}$  in synthetischer Luft) bereits bei ca.  $300^\circ\text{C}$  erreicht wird. Das Einbringen dieser Aktivkomponente in eine nicht näher benannte keramische Matrix mit 25%igen Massenanteil der Aktivkomponente verschiebt jedoch die Umsatztemperatur für den vollständigen  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau auf ca.  $600^\circ\text{C}$ .

Ein Verfahren zur Zersetzung von Stickoxiden basierend auf Katalysatoren, welche Mischoxide aus  $\text{MgO}$  und  $\text{CoO}$ , d.h. feste Lösungen von  $\text{CoO}$  in  $\text{MgO}$  (z.B. mit einem stöchiometrischen Verhältnis von  $\text{CoO}/5\text{MgO}$ ) enthalten oder die  $\text{CoO}$  aufgebracht auf einen Träger aus  $\text{MgO}$  (z.B.  $\text{MgO} + 10\% \text{CoO}$ ) enthalten, wird in US-A-5,705,136 beschrieben. Durch die Art der Herstellung werden die Kobaltatome hier so auf dem  $\text{MgO}$  Träger fixiert bzw. in diesen incorporiert, das Kobalt hier nahezu ausschließlich in zweiwertigem Zustand vorliegt, was in US-A-5,705,136 und in Appl. Catal. B: Environmental 13 (1997) 69-79 ausdrücklich erwähnt und belegt wird. Der bevorzugte Einsatzbereich dieser Katalysatoren liegt zwischen  $500$  und  $700^\circ\text{C}$ .

Im Hinblick auf den bekannten Stand der Technik ergibt sich somit die Aufgabe, für die  $\text{HNO}_3$ -Produktion ein Verfahren zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Minderung zur Verfügung zu stellen, daß einen hohen Abbau an  $\text{N}_2\text{O}$  bei niedrigen Temperaturen ermöglicht und ohne verfahrenstechnische Nachteile für den  $\text{HNO}_3$ -Prozeß in diesen integriert werden kann. Dies gilt nicht nur für den notwendigen apparativen Aufwand, der mit der Installation eines solchen  $\text{N}_2\text{O}$ -Minderungsverfahrens verbunden ist, sondern insbesondere auch für etwaige Beeinträchtigungen der  $\text{HNO}_3$ -Produktion, sei es im Volllastbetrieb oder beim Anfahren oder Abfahren der Produktion.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die vorliegende Erfindung und betrifft ein Verfahren zum Abbau von  $N_2O$  bei der Salpetersäureproduktion durch Kontaktieren des den Absorptionsturm verlassenden  $N_2O$ -haltigen Abgases mit  
5 einem Katalysator, der mindestens eine oxidische Kobaltverbindung und mindestens eine oxidische Magnesiumverbindung enthält unter solchen Bedingungen, die eine Umwandlung von  $N_2O$  zu gasförmigen Stickstoff und Sauerstoff erlauben, wobei der Gehalt an oxidischen Kobaltverbindungen im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.%, und der Gehalt an oxidischen  
10 Magnesiumverbindungen im Bereich von 50 bis 99,9 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, liegt.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung einen Katalysator zum Abbau von  $N_2O$ , enthaltend mindestens eine oxidische Magnesiumverbindung und  
15 mindestens eine oxidische Kobaltverbindung. Der Gehalt an oxidischen Kobaltverbindungen liegt im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.%, und der Gehalt an oxidischen Magnesiumverbindungen im Bereich von 50 bis 99,9 Gew.%, vorzugsweise 65 bis 95 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators. Der Katalysator besitzt vorzugsweise eine  
20 Raumdichte im Bereich von 0,5 bis 2,5 g/cm<sup>3</sup> bezogen auf den einzelnen Katalysatorkörper.

Bei dem erfindungsgemäßen Katalysator handelt es sich um einen Vollkatalysator („bulk catalyst“).

25

Der erfindungsgemäße Katalysator enthält Kobaltverbindungen bei denen mindestens 30 %, vorzugsweise mehr als 50 % der Co-Atome in chemisch III-wertigem Zustand vorliegen. Die und oxidischen Verbindungen von Kobalt und Magnesium liegen dabei weitestgehend in getrennten Phasen vor, was durch  
30 entsprechende Röntgenbeugungsexperimente (XRD) nachweisbar ist. Der



Oxidationszustand des Kobalt kann mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie (XPS) erkannt werden.

Vorzugsweise besitzt die oxidische Kobaltverbindung oder bei Vorliegen  
5 mehrerer oxischer Kobaltverbindungen mindestens eine von diesen Perowskit-  
oder Spinellstruktur. Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare  
Kobaltverbindungen sind  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oder  $\text{LaCoO}_3$ . Auch die Verwendung  
entsprechend dotierter Verbindungen wie z.B.  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  oder  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ist  
im Sinne der Erfindung. Als Magnesiumverbindung wird vorzugsweise MgO  
10 verwendet.

Die wesentlichen Katalysatorkomponenten, d.h. die oxidischen Verbindungen  
von Magnesium und von III-wertigem Kobalt sollten eine möglichst hohe  
spezifische Oberfläche aufweisen, um eine möglichst hohe Aktivität des  
15 Katalysators zu erreichen. Die spezifische Oberfläche der oxidischen  
Kobaltverbindungen liegt dabei je nach Art und Herstellung typischerweise im  
Bereich von 3 bis 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , die der oxidischen Mg-Verbindung im Bereich von  
20 bis 200  $\text{m}^2/\text{g}$ . Die spezifische Oberfläche des fertigen Katalysators liegt  
vorzugsweise im Bereich von 5 bis 150  $\text{m}^2/\text{g}$ .

20

Als zylindrischer Formkörper vorliegend besitzt der Katalysator vorzugsweise  
eine radiale Druckfestigkeit im Bereich von 0,5 bis 10 MPa.

Die erfindungsgemäßen Komposit-Katalysatoren zeichnen sich durch eine  
25 herausragende Aktivität zur Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$ , die sogar größer als die  
Aktivität der reinen Kobalt-Verbindung ist, aus. Dies wird in Abbildung 1  
verdeutlicht.

Aufgetragen ist  $T_{90}$ , d.h. die für einen 90%igen Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  notwendige  
30 Temperatur, sowie die Anspringtemperatur ( $T_A$ ) des  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbaus gegen den  
auf das Katalysatorgewicht bezogenen Gehalt an  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Zum Vergleich sind

die entsprechenden Werte für den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau über reinem  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und reinem  $\text{MgO}$  mit aufgeführt (Actes du 2ième Congrès International sur la Catalyse, Technip, Paris 1961, 1937-1953).

- 5 Die genauen Herstellungs- und Meßbedingungen sind dem aufgeführten Beispiel zu entnehmen.

Wie deutlich zu erkennen, besteht für oxidische Verbindungen von III-wertigen Kobalt und  $\text{MgO}$  ein synergetischer Effekt bezüglich der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung. Statt  
10 des erwarteten proportionalen, d.h. linearen Verlaufs der Kurven (gestrichelte Linien) von  $T_{90} = 715^\circ\text{C}$  für reines  $\text{MgO}$  (entsprechend 0 Vol.%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) hin zu  $T_{90} = 350^\circ\text{C}$  für reines  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , bzw. von  $T_A = 605^\circ\text{C}$  für reines  $\text{MgO}$  hin zu  $T_A = 280^\circ\text{C}$  für reines  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , beträgt der  $T_{90}$ -Wert des erfindungsgemäßen Katalysators bei 30 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nur  $355^\circ\text{C}$ , die Anspringtemperatur des  
15 erfindungsgemäßen Katalysators ist mit  $T_A = 185^\circ\text{C}$  sogar deutlich niedriger, als die des reinen  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Ein solcher Effekt wird nicht für feste Lösungen von von II-wertigem Kobaltoxid ( $\text{CoO}$ ) in  $\text{MgO}$  beobachtet, ebenso nicht bei Verwendung von  $\text{MgO}$  als  
20 Trägermaterial. Die für den  $\text{N}_2\text{O}$  Abbau benötigten Temperaturen sind deutlich höher als im Fall der erfindungsgemäßen Komposit-Katalysatoren.

Diese hohe Aktivität des Katalysators, die einen  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau von  $> 80\%$  ermöglicht, und seine minimierte Wasserempfindlichkeit erlaubt dessen  
25 bevorzugten Einsatz zur Beseitigung von Lachgas aus dem Abgas der  $\text{HNO}_3$ -Produktion. Der Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators ist aber nicht auf die Salpetersäureproduktion beschränkt. Der Katalysator läßt sich überall dort einsetzen, wo der Abbau von Lachgas bei relativ niedrigen Temperaturen aus Ab- oder Prozeßgasen erwünscht ist. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren  
30 lassen sich beispielsweise auch hinter Gasturbinen einsetzen.

Abbildung 2 veranschaulicht eine besonders vorteilhafte Anordnung beim Abbau von Lachgas in der Salpetersäureproduktion, die deshalb besonders vorteilhaft ist, da das  $N_2O$ -haltige Gas bei Drücken von 4 bis 12 bara über den Katalysator geleitet wird, was die benötigte Menge an Katalysator reduziert, und zum andern die zum Einstellen der gewünschten Betriebstemperatur im Reaktor benötigte Wärmeenergie in der anschließenden Expansionsturbine zurückgewonnen werden kann.

Das den Absorptionsturm (30) der  $HNO_3$ -Produktion verlassende Abgas wird über den erfindungsgemäßen Katalysator geleitet, welcher in einem Reaktor ( $DeN_2O$ -Reaktor) (70) in Prozeßrichtung vor der Expansionsturbine (80) angeordnet ist, insbesondere vor der Expansionsturbine (80) und hinter einer  $DeNO_x$ -Stufe (50).

Ist im Abgasstrom bereits eine  $DeNO_x$ -Stufe zur Minderung des  $NO_x$ -Gehaltes installiert, ist der erfindungsgemäße Katalysator dieser Stufe nachzuschalten, da die Anwesenheit von  $NO_x$  eine inhibierende Wirkung auf den  $N_2O$ -Abbau über eben diesem Katalysator hat. Da die  $DeNO_x$ -Stufe, welche üblicherweise nach dem SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction) mit  $NH_3$  als Reduktionsmittel bei Temperaturen zwischen 200 und 350 °C betrieben wird, bei niedrigeren Temperaturen arbeitet als zur Beseitigung von  $N_2O$  benötigt, ermöglicht die Nachschaltung des Reaktors zur  $N_2O$ -Beseitigung ein vom Austritt aus dem Absorber bis zum Eintritt in die Expansionsturbine ansteigendes Temperaturniveau des Abgasstromes. Dies ist aus verfahrenstechnischer Sicht besonders vorteilhaft.

Das Überleiten des  $N_2O$ -haltigen Abgasstromes über den Katalysator erfolgt üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 250 bis 650°C, vorzugsweise im Bereich von 300 bis 600°C.

Die Temperatur des Katalysatorbettes ist dabei, sofern sie nicht durch den Gesamtprozeß, bspw. durch den Betrieb der nachgeschalteten Restgasturbine vorgegebenen ist, so gewählt, daß ein mindestens 80%iger, vorzugsweise ein mindestens 90%iger, besonders bevorzugt ein mehr als 95%iger Abbau des  
5  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  erreicht wird.

Die hierzu notwendige Temperatur richtet sich dabei zum einen nach der Zusammensetzung des Abgases, welche je nach Verfahrensvariante der  $\text{HNO}_3$ -Produktion variieren kann. So haben beispielsweise im Gasstrom  
10 enthaltene  $\text{H}_2\text{O}$ -,  $\text{NO}_x$ - oder  $\text{O}_2$ -Moleküle eine inhibierende Wirkung auf die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung an kobalthaltigen Katalysatoren. Bei hohen Anteilen an diesen Stoffen ist die Temperatur entsprechend anzuheben.

Zum anderen ist die zum  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau benötigte Temperatur abhängig von der  
15 gewählten Verweilzeit bzw. Raumgeschwindigkeit, d.h. von dem, pro Zeiteinheit und pro Volumeneinheit Katalysator, über diesen geführten Volumenstrom des  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltenden Gases. Wie dem Fachmann bekannt, bedingt eine Erhöhung der Katalysatorbelastung bei angestrebt konstanten  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau eine entsprechende Erhöhung der Temperatur. Eine Erhöhung des  
20 Druckes, welcher im Bereich von 4 bis 12 bara liegt, verlängert bei gleichbleibendem Katalysatorvolumen die Verweilzeit im Katalysatorbett. Bevorzugte Raumgeschwindigkeiten liegen im Bereich von 2.000 bis 200.000  $\text{h}^{-1}$ , insbesondere im Bereich von 5.000 bis 100.000  $\text{h}^{-1}$ .

25 Zum Einstellen der Betriebstemperatur des  $\text{DeN}_2\text{O}$ -Reaktors wird erfindungsgemäß die Reaktionswärme der  $\text{NH}_3$ -Oxidation genutzt und zwar durch Wärmetausch des in den  $\text{DeN}_2\text{O}$ -Reaktor eintretenden Abgasstroms mit den heißen Prozeßgasen der  $\text{NH}_3$ -Oxidation, wie in Abbildung 2 verdeutlicht wird. Dies ist von besonderem Vorteil, da so zum Betrieb des  $\text{DeN}_2\text{O}$ -Reaktors keine  
30 zusätzliche Wärme, sei es in Form von Dampf oder elektrischer Heizleistung in den  $\text{HNO}_3$ -Prozeß importiert werden muß.

Auch beim Anfahren und Abfahren der  $\text{HNO}_3$ -Produktion zeigen sich die Vorteile des erfindungsgemäßen Katalysators .

- 5 Seine minimierte Wasserempfindlichkeit ermöglicht nicht nur den langzeitstabilen Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  auch aus  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Abgasen bei Betriebstemperatur, d.h. bei Temperaturen zwischen  $250\text{-}650^\circ\text{C}$ , sondern gestattet es außerdem den Katalysator auch bei niedrigen Temperaturen, weit unterhalb der Betriebstemperaturen mit wasserhaltigem Abgas zu  
10 beaufschlagen, wie dies beim An- und Abfahren der  $\text{HNO}_3$ -Produktion der Fall ist, ohne das dieser hierdurch deaktiviert.

- Hierbei wird der Betriebsdruck der Anlage langsam aufgebaut bzw. abgebaut, ohne daß jedoch Ammoniak eingespeist und oxidiert wird. Es fehlt folglich die  
15 Reaktionswärme zur Beheizung des  $\text{DeN}_2\text{O}$ -Reaktors.

- Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit eine effiziente  $\text{N}_2\text{O}$ -Minderung in der  $\text{HNO}_3$ -Produktion, ohne daß besondere, durch die  $\text{N}_2\text{O}$ -Minderung bedingte Vorkehrungen oder Maßnahmen, wie z.B das Vorheizen  
20 auf Betriebstemperatur oder das Spülen mit trockener Luft beim Anfahren oder Abfahren der Produktion zu treffen sind.

- Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend beschriebenen Katalysators der mindestens eine oxidische  
25 Kobaltverbindung und mindestens eine oxidische Magnesiumverbindung enthält, zum Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2\text{O}$ -haltigen Gasen, dadurch gekennzeichnet daß die Herstellung des Katalysators ein trockenes Vermengen der oxidischen Kobaltverbindung und der oxidischen Magnesiumverbindung oder entsprechender Precusoren, die durch Temperung in die oxidischen Verbindungen  
30 übergehen, und ein Verdichten des rieselfähigen Gemenges unter Ausschluß von Wasser einschließt, so daß der resultierende Katalysator die gewünschte

Raumdichte, vorzugsweise eine Raumdichte im Bereich von 0,5 bis 2,5 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere 1 bis 2 g/cm<sup>3</sup>, bezogen auf den einzelnen Katalysatorkörper, aufweist.

- 5 Die erfindungsgemäße Art der Herstellung der Katalysatoren im großtechnischen Maßstab, insbesondere das Vermengen der Komponenten sowie das Verdichten bzw. die Formgebung des Gemenges, gewährleistet dabei die dauerhafte Aktivität zur N<sub>2</sub>O-Zersetzung auch im wasserhaltigem Abgas der Salpetersäureproduktion, was insbesondere beim Anfahren und  
10 Abfahren der Produktion von Bedeutung ist.

- Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators werden Kobaltverbindungen eingesetzt, bei denen mindestens 30 %, vorzugsweise mehr als 50 % der Co-Atome in chemisch III-wertigem Zustand vorliegen oder aber  
15 solche Verbindungen, die im Zuge der Herstellung und/oder des Einsatzes des Katalysators, z.B. durch Temperung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre, in Kobaltverbindungen übergehen, die dann einen eben solchen Anteil an III-wertigem Kobalt aufweisen.

- 20 Die Herstellung der Co- und Mg-Komponente erfolgt durch spezielle Darstellungsverfahren, die dem Fachmann bekannt sind (vgl. etwa G. Ertl, H. Knözinger J. Weitkamp: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1, Chap. 2, VCH Weinheim (1997)). Dies sind typischerweise Fällungsmethoden ausgehend von Co- oder Mg-Ionen enthaltenden Salzlösungen, aus welchem  
25 eine Fällung durch Zugabe basischer Fällungsreagenzien erfolgt. Aber auch die Herstellung über Festkörperreaktion oder die einfache Zersetzung entsprechender Precusoren ist im Sinne der Erfindung, ebenso eine Herstellung über Flammenhydrolyse bzw. -pyrolyse.

- 30 Auch müssen zur Herstellung der Katalysatoren die Ausgangskomponenten nicht in oxidischer Form verarbeitet werden. So können auch entsprechende

Precusoren von, wie z.B. Carbonate, Hydroxide, Oxidhydrate, Nitrate oder Acetate von Mg oder Co direkt verarbeitet werden. Die hergestellten Formkörper werden dann in einem abschließenden Tempersschritt, bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 700°C, vorzugsweise 400 bis 600°C, getempert und so in den oxidischen Zustand überführt.

Zur Erzielung der beschriebenen Eigenschaften ist bei der Herstellung des Katalysators in jedem Fall darauf zu achten, daß die Komponenten des erfindungsgemäßen Katalysators, d.h. die oxidische Kobaltverbindung einerseits und die oxidische Magnesiumverbindung andererseits getrennt voneinander in verschiedenen chemischen Verbindungen, d.h. Phasen vorliegen. Zur Zersetzung des N<sub>2</sub>O müssen die im Komposit enthaltenen Phasen dem N<sub>2</sub>O enthaltenden Gasraum zugewandt und zugänglich sein. Die eine Phase darf dabei die andere nicht verdecken oder blockieren, wie dies der Fall ist, wenn eine Aktivkomponente auf einen Träger z.B. von MgO beispielsweise durch Fällung oder Tränkung aufgebracht wird oder durch Einkneten in einen Träger eingebettet würde. Bei dem erfindungsgemäßen Katalysator handelt es sich um einen Vollkatalysator. Die Beteiligung beider Aktivkomponenten (oxidische Cobaltverbindung und oxidische Magnesiumverbindung) ist wesentlich für die Wirksamkeit des Katalysators.

Zur Entfaltung der synergetischen Wirkung der beiden Katalysator-komponenten und zur Minimierung der Wasserempfindlichkeit der Katalysatoren hat sich die erfindungsgemäße technische Herstellung des Katalysators als besonders vorteilhaft erwiesen.

Dies gilt insbesondere bei Verwendung von MgO als oxidischer Magnesiumverbindung. MgO besitzt, vor allem bei hoher spezifischer Oberfläche, wie sie zu katalytischen Zwecken bevorzugt ist, eine ausgeprägte Neigung zur Hydratation. Die Reaktion von MgO mit H<sub>2</sub>O, welche gemäß  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$  auf der MgO-Oberfläche stattfindet, ist nämlich mit einer

Volumenzunahme verbunden, die ihrerseits zu einer Blockierung der Katalysatorporen, d.h. Minderung der katalytischen Aktivität bis hin zum mechanischen Zerfall der Katalysatorkörper führen kann. Die Kondensation von Wasser auf der Katalysatoroberfläche, welche in Abhängigkeit der Porosität und Porengrößenverteilung des Katalysators in Folge von Kapillarkondensation schon bei Temperaturen weit oberhalb des Taupunktes der freien Gasphase erfolgen kann, verstärkt diesen Effekt.

Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn bei der Herstellung des Katalysators, d.h. beim Vermengen der oxidischen Kobalt-Verbindung und MgO und der anschließenden Verdichtung und Formgebung mit Zusatz von Wasser gearbeitet wurde. In diesem Fall wird das Magnesiumoxid bei der Verarbeitung teilweise gelöst und belegt in feiner Verteilung die Oberfläche der Kobaltkomponente. Die Hydratation dieses dispergierten MgO, welche im Vergleich zum kristallinen, d.h. in einem größeren Atomverband eingebundenen MgO wesentlich erleichtert ist, blockiert die Zugänglichkeit der Co-Komponente und führt daher zu einer erhöhten Wasserempfindlichkeit des Katalysators.

Auf diese Weise hergestellte Katalysatoren bedürfen besonderer Vorsicht und Vorkehrungen bei Anwendung in wasserhaltigen Abgasen.

Eine Herstellung über klassische keramische Aufbereitungs- und Formgebungsverfahren, welche üblicherweise ein Vermischen der Komponenten unter Wasserzusatz und eine anschließende wäßrige Plastifizierung und Formgebung durch Extrusion einschließt und gerade bei der großtechnischen Herstellung von Katalysatoren zur Abgasreinigung breiteste Anwendung findet, führt daher zu Katalysatoren die nur bedingt geeignet sind zum Einsatz bei der Salpetersäureproduktion.



Zur erfindungsgemäßen, insbesondere zur großtechnischen Herstellung des Katalysators werden deshalb die oxidischen Verbindungen von Kobalt und Magnesium in Pulverform trocken vermengt. Die anschließende Verdichtung des Gemenges und Formgebung zu Formkörpern gewünschter Geometrie erfolgt ebenfalls unter Wasserausschluß.

Das Vermengen sowie das Verdichten bzw. die Formgebung des Gemenges erfolgt üblicherweise unter Zusatz entsprechender Hilfsstoffe, beispielsweise Bindern oder Presshilfsmitteln, die dem Fachmann bekannt sind und die bei einer thermischen Belastung des Katalysators, bspw. beim Abbrand der zugesetzten Hilfsstoffe oder beim Einsatz des Katalysators, kein Wasser oder nur soviel Wasser freisetzen, daß hierbei keine Kondensation dieses Wassers im Katalysator stattfindet, wie z.B. Graphit oder Talkum.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatoren besitzen üblicherweise ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 0,8 ml/g, vorzugsweise 0,2 bis 0,65 ml/g.

Als Formkörper sind alle Arten üblicher Katalysatorgeometrien denkbar, vorzugsweise zylindrische Formkörper z.B. Hohlzylinder aber auch sternförmige Körper, Trilobes usw., die im Vergleich zu ihrem Volumen eine hohe geometrische Oberfläche zur Verfügung stellen.

Zur trockenen Verdichtung und Formgebung können verschiedene Methoden herangezogen werden, die dem Fachmann bekannt sind. Ein bevorzugtes Verfahren ist das Trockenpressen mit Stempel und Matrize, aber auch eine Kompaktierung, z.B. mit einem Walzen-Kompaktor und anschließendes Brechen und Klassieren des kompaktierten Materials ist im Sinne der Erfindung. Ebenso die trockene Extrusion z.B. über Zahnrad- oder Rollenpressen. Besonders bevorzugt für die industrielle Herstellung ist der Einsatz von automatischen Pressen.

Die benötigten Drücke zur Verdichtung bzw. Formgebung richten sich nach den hierzu eingesetzten Aggregaten, der Art der oxidischen Verbindungen von Kobalt und Magnesium den zugesetzten Hilfsstoffen sowie der gewünschten  
5 Verdichtung bzw. Festigkeit der Katalysatorkörper. Bevorzugt im Sinne der Erfindung ist eine solche Verdichtung, daß der fertige Katalysator eine Raumdichte von 0,5 bis 2,5 g/cm<sup>3</sup> insbesondere 1 bis 2 g/cm<sup>3</sup>, bezogen auf den einzelnen Katalysatorkörper aufweist.

10 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte beispielsweise zylindrische Formkörper des Katalysators besitzen üblicherweise eine radiale Druckfestigkeit im Bereich von 0,5 bis 10 MPa.

Sehr hohe Verdichtungen führen zwar üblicherweise zu einer erhöhten  
15 Festigkeit der Katalysatorkörper, jedoch erschweren sie die Zugänglichkeit der einzelnen Kompositkomponenten im Katalysatorkörper. Der erfindungsgemäße Katalysator muß daher in jedem Fall ausgezeichnet sein durch eine hohe offene Porosität, die die Zugänglichkeit der einzelnen Kompositkomponenten für das N<sub>2</sub>O enthaltende Gas sicherstellt. Das Gesamtporenvolumen des  
20 Katalysators sollte im Bereich von 0,1 bis 0,8 ml/g, insbesondere im Bereich von 0,20 bis 0,65 ml/g, liegen.

Eingeschlossen im Sinne der Erfindung ist auch eine eventuelle Vorverdichtung der Katalysatorkomponenten, die beispielsweise notwendig ist zur Erzeugung  
25 rieselfähiger Pulver zwecks automatisierter Befüllung der Presswerkzeuge. Im Sinne der Erfindung besonders geeignet ist hierzu die getrennte Verschlickerung und Sprühgranulierung einerseits der oxidischen Kobaltverbindungen und andererseits der oxidischen Magnesiumverbindungen bzw. entsprechender Precusoren. Diese kann ebenfalls unter Zusatz  
30 entsprechender Hilfsstoffe, wie z.B. Bindern, Plastifikatoren oder Verflüssigern, die dem Fachmann bekannt sind, erfolgen.

Auch die gemeinsame Vorverdichtung der oxidischen Kobaltverbindungen und der oxidischen Magnesiumverbindungen ist im Sinne der Erfindung, wobei in diesem Fall Wasserausschluß gewährleistet sein muß. Eine gemeinsame  
5 wässrige Verschlickerung und Granulierung der Ausgangskomponenten, insbesondere bei Verwendung von MgO, ist nicht geeignet zur Herstellung wasserbeständiger Katalysatoren.

Temperschnitte, bspw. zum Abbrand der zugesetzten Hilfsstoffe oder zur  
10 Überführung der als Precursoren verarbeiteten Kobalt- und Magnesiumverbindungen in die entsprechenden Oxide sind ebenfalls Bestandteil der erfindungsgemäßen Herstellung der Katalysatoren. Bevorzugt erfolgt eine Temperung als abschließender Schritt der Katalysatorherstellung nach der Formgebung bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 700°C,  
15 vorzugsweise im Bereich von 400 bis 600°C.

Die Temperaturwahl eines möglichen Temperschnittes hat so zu erfolgen, daß die Katalysatoraktivität bei der späteren Betriebstemperatur dadurch nicht oder nicht wesentlich beeinträchtigt wird. Im allgemeinen ist bei der Temperaturwahl  
20 darauf zu achten, daß im trocken gepreßten Material praktisch keine Sintervorgänge ablaufen, die zu einer Keramisierung des Trockenpresslings führen.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele verdeutlicht.

25

Beispiele:

Herstellung des Katalysators

Herstellung der Kobaltkomponente:

30 Eine wässrige Lösung von Kobaltacetat wurde mit einem Überschuß an Natronlauge versetzt. Der resultierende Niederschlag wurde abfiltriert,

gewaschen und getrocknet. Nach Aufmahlen des Trockengutes erfolge eine Verschlickerung desselben unter Zugabe entsprechender Hilfsstoffe (Verflüssiger, Stabilisatoren). Die Sprühgranulierung des Schlickers lieferte ein Granulat mit einer mittleren Korngröße von 50  $\mu\text{m}$  und einer Schüttdichte von 0,9  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Herstellung der Magnesiumkomponente:

Magnesiumcarbonat wurde durch mehrstündiges Kalzinieren in Magnesiumoxid überführt und anschließend unter Zusatz entsprechender Hilfsstoffe (Verflüssiger, Stabilisatoren) verschlickert. Die Sprühgranulierung des Schlickers lieferte ein Granulat mit einer mittleren Korngröße von 3  $\mu\text{m}$  und einer Schüttdichte von 0,6  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Vermengen der Komponenten:

Die auf obige Weise hergestellten Ausgangskomponenten wurden unter Zusatz von Graphit trocken miteinander vermengt, in einem solchen Verhältnis, das nach der abschließenden Temperung ein Massenverhältnis der resultierenden Oxide von  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO} = 3/7$  erhalten wurde.

Verpressen und Tempern des Gemenges:

Das Gemenge wurde anschließend auf einer automatischen Presse zu zylindrischen Formkörpern mit den Abmessungen  $d=3,5 \text{ mm}$  und  $h=2,6 \text{ mm}$  verpresst.

Es folgte die abschließende Temperung der erhaltenen Formkörper an der Luft bei  $600^\circ\text{C}$  zum Abbrand der zugesetzten Hilfsstoffe und zur Überführung der Kobaltkomponente in  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Die erzielte Verdichtung (Raumdichte) betrug 1,4  $\text{g}/\text{cm}^3$  bei einem Gesamtporenvolumen 390  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Die radiale Druckfestigkeit der Katalysatorpartikel betrug 1,4 MPa.

Der Kobaltgehalt, ausgedrückt in Massenprozent bezogen auf die Gesamtmasse an Katalysator betrug 21%.

5 Anwendung des Katalysators:

Das Probenmaterial zur Durchführung der Messung im Laborreaktor wurde durch Zerkleinern der gemäß obiger Herstellung erhaltenen Katalysatorkörper gewonnen. Das Material wurde anschließend in einen beheizbaren  
10 Durchflußreaktor aus Kieselglas eingebracht und mit einem Abgas beaufschlagt, dessen Zusammensetzung typisch ist für ein Abgas der Salpetersäureproduktion nach Reduktion des NO<sub>x</sub>-Gehaltes. Das Abgas hatte dabei folgende Zusammensetzung: 2000 vppm N<sub>2</sub>O, 2,5% Vol.% O<sub>2</sub>, 0,5 Vol.% H<sub>2</sub>O, Rest N<sub>2</sub>.

15

Der Gehalt an N<sub>2</sub>O wurde am Reaktoreingang und -ausgang mit Hilfe eines FTIR-Spektrometers mit Langwegküvette gemessen.

Die Raumgeschwindigkeit betrug 10.000 h<sup>-1</sup>, bezogen auf ein Schüttvolumen  
20 des Katalysators von 16 cm<sup>3</sup>.

Unter diesen Bedingungen wurde bei 300°C ein 55%iger Abbau des N<sub>2</sub>O erreicht. Bei 400°C wurden >99% des in den Reaktor eintretenden N<sub>2</sub>O zu N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> abgebaut.

25

## Patentansprüche:

1. Verfahren zum Abbau von  $N_2O$  bei der Salpetersäureproduktion durch Kontaktieren des den Absorptionsturm verlassenden  $N_2O$ -haltigen Abgases mit einem Katalysator, der mindestens eine oxidische Kobaltverbindung und mindestens eine oxidische Magnesiumverbindung enthält unter solchen Bedingungen, die eine Umwandlung von  $N_2O$  zu gasförmigen Stickstoff und Sauerstoff erlauben, wobei der Gehalt an oxidischen Kobaltverbindungen im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.% und der Gehalt an oxidischen Magnesiumverbindungen im Bereich von 50 bis 99,9 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, liegt und wobei mindestens 30 % der im Katalysator enthaltenen Co-Atome in chemisch dreiwertigem Zustand vorliegen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der im Katalysator enthaltenen Kobaltverbindungen Perowskit- oder Spinellstruktur hat.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Überleiten des Gases über den Katalysator bei einer Raumgeschwindigkeit von  $2000\ h^{-1}$  bis  $200\ 000\ h^{-1}$  erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck beim Überleiten des Gases über den Katalysator im Bereich von 4 bis 12 bara liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einem Reaktor im Abgasstrom in Prozeßrichtung vor der Expansionsturbine angeordnet ist.

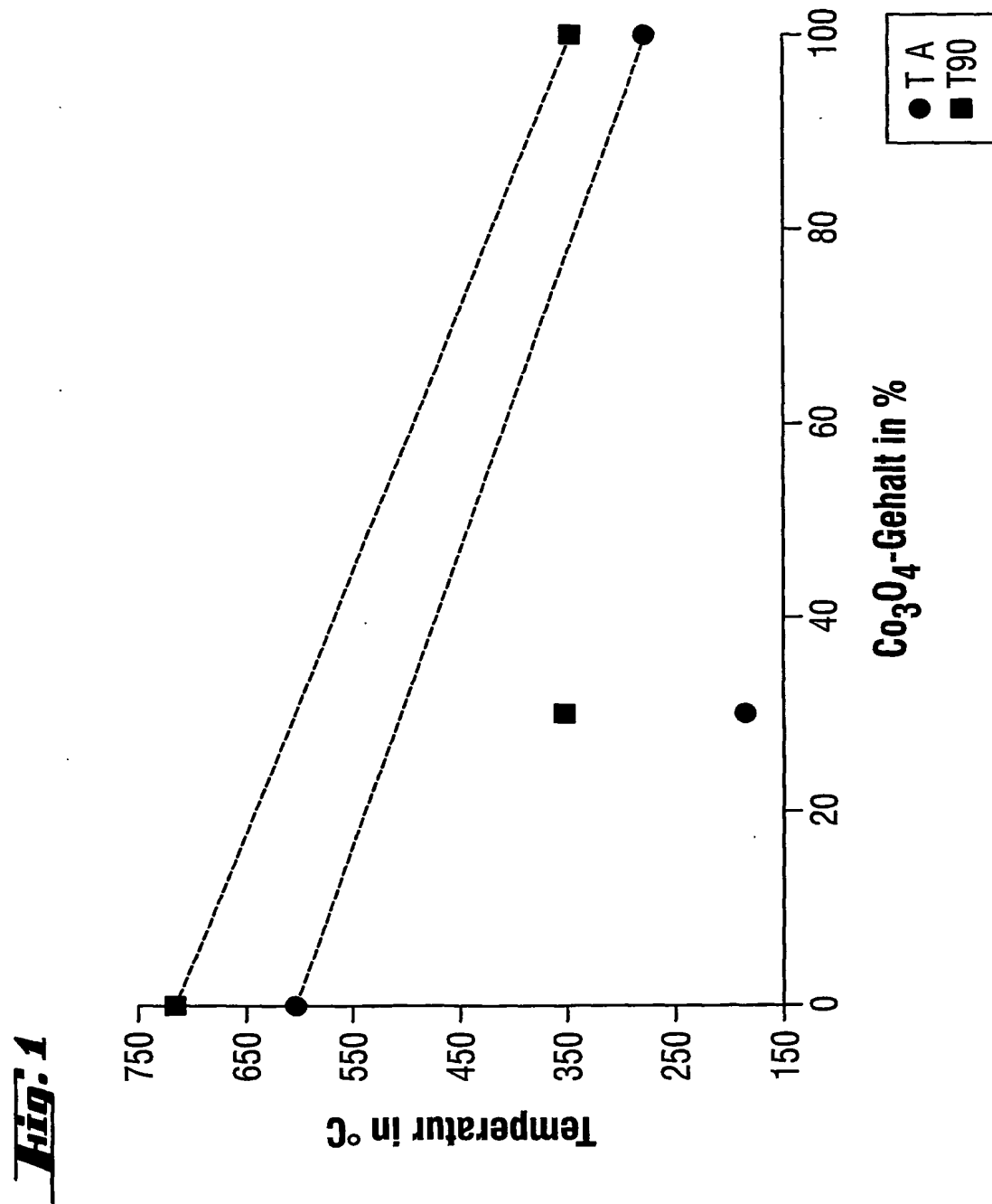
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator vor der Expansionsturbine und hinter einer DeNOx-Stufe angeordnet ist.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das N<sub>2</sub>O-haltige Gas bei Temperaturen im Bereich von 250 bis 650°C über den Katalysator geleitet wird.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einstellung der Betriebstemperatur des Reaktors die Reaktionswärme der NH<sub>3</sub>-Oxidation genutzt wird durch Wärmetausch des in den Reaktor eintretenden Abgasstroms mit den heißen Prozeßgasen der NH<sub>3</sub>-Oxidation.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Abbau von N<sub>2</sub>O zu N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> zu mindestens 80% erreicht wird.
- 20 10. Katalysator zum Abbau von N<sub>2</sub>O enthaltend mindestens eine oxidische Magnesiumverbindung und mindestens eine oxidische Kobaltverbindung, wobei der Gehalt an oxidischen Kobaltverbindungen im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.%, und der Gehalt an oxidischen Magnesiumverbindungen im Bereich von 50 bis 99,9 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, liegt, und mindestens 30 % der im Katalysator enthaltenen Co-Atome in chemisch  
25 dreiwertigem Zustand vorliegen.
11. Katalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine Raumdichte im Bereich von 0,5 bis 2,5 g/cm<sup>3</sup> bezogen auf den einzelnen Katalysatorkörper aufweist.

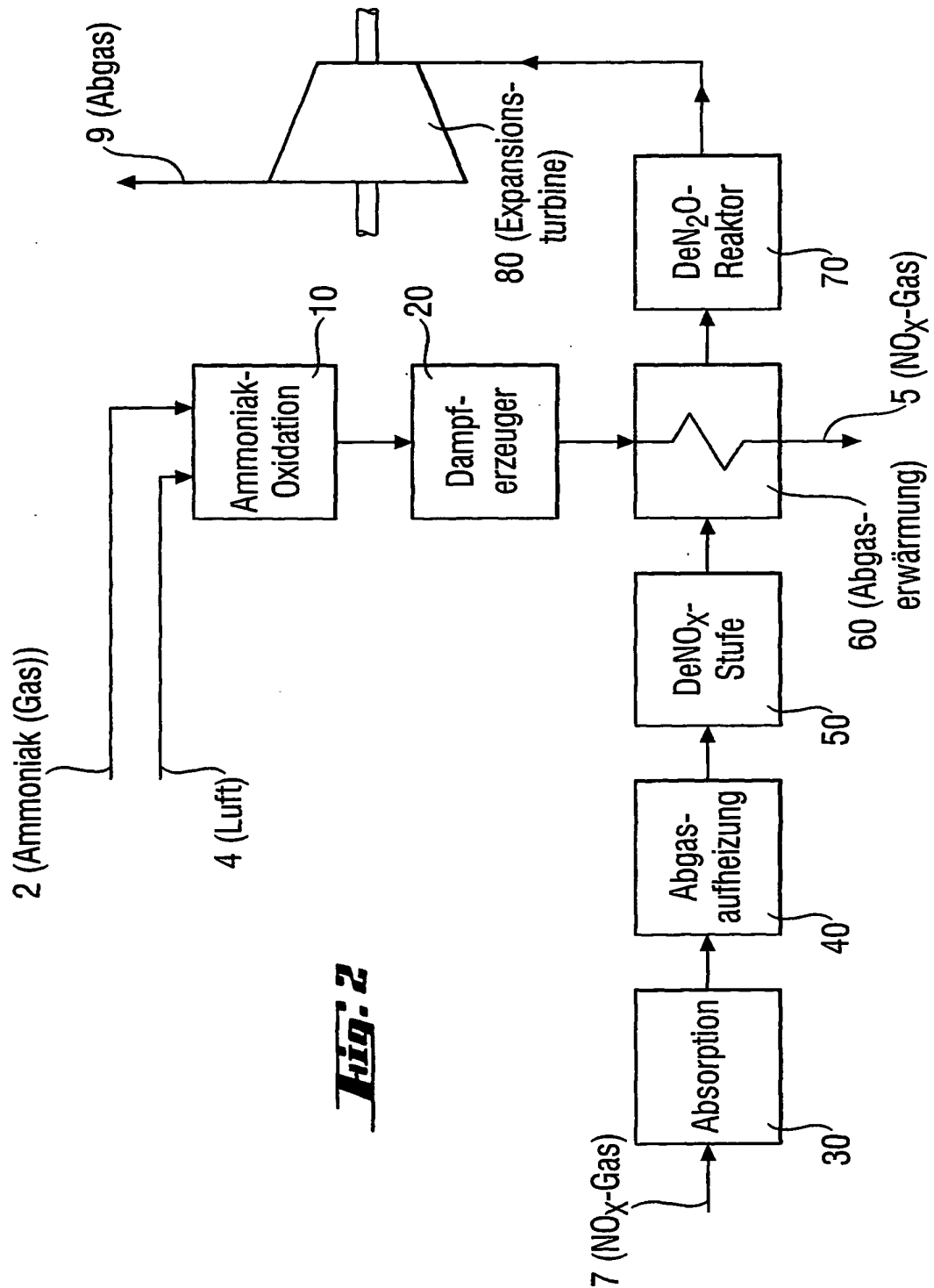
12. Katalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidischen Kobaltverbindungen und die oxidischen Magnesiumverbindungen in getrennten Phasen vorliegen.
- 5 13. Katalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Porenvolumen des Katalysators im Bereich von 0,1 bis 0,8 ml/g, liegt.
14. Katalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50% der im Katalysator enthaltenen Co-Atome in chemisch  
10 III-wertigem Zustand vorliegen.
15. Katalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der im Katalysator enthaltenen Kobaltverbindungen Perowskit- oder Spinellstruktur hat.
- 15 16. Katalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine spezifische Oberfläche im Bereich von 5 bis 150 m<sup>2</sup>/g aufweist.
- 20 17. Katalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator, ein zylindrischer Formkörper ist und eine radiale Druckfestigkeit im Bereich von 0,5 bis 10 MPa aufweist.
- 25 18. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach Anspruch 10, wobei oxidische Kobaltverbindungen und oxidische Magnesiumverbindungen oder entsprechende Precusoren, die durch Temperung in die oxidischen Verbindungen übergehen, trocken miteinander zu einem rieselfähigen Gemenge vermischt werden und das rieselfähige Gemenge unter Ausschluß von Wasser zu einem Formkörper verdichtet wird, bis die  
30 gewünschte Raumdichte erreicht worden ist.



19. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidischen Magnesiumverbindungen und/oder die oxidischen Cobaltverbindungen und/oder die entsprechenden Precursoren, die durch Temperung in die oxidischen Verbindungen übergehen, vor dem trockenen Verdichten durch  
5 getrennte Verschlickerung und getrennte Sprühgranulierung in rieselfähige Pulver übergeführt werden, die sich zur automatischen Befüllung des Verdichtungsaggregates eignen.
- 10 20. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Formkörper bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 700°C getempert werden.

1 / 2





## Fig. 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten      Application No  
PCT/EP 01/01307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7    B01D53/86    B01J23/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7    B01D    B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 00 13789 A (PORZELLANWERK KLOSTER VEILSDORF GMBH ET AL.) 16 March 2000 (2000-03-16) page 1, paragraph 4 -page 2, paragraph 5; claims	1-3,9, 10,12, 14-16
A	DE 197 00 490 A (INOCERMIC ) 16 July 1998 (1998-07-16) page -	1-20
X	EP 0 362 960 A (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY) 11 April 1990 (1990-04-11) page 3, line 55 -page 4, line 58; claim 1	10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 2001

Date of mailing of the international search report

04/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bogaerts, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 01/01307

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0013789	A	16-03-2000	DE 19841740 A	16-03-2000
			AU 5857199 A	27-03-2000
DE 19700490	A	16-07-1998	NONE	
EP 362960	A	11-04-1990	JP 2099142 A	11-04-1990
			JP 2784444 B	06-08-1998
			JP 2099140 A	11-04-1990
			JP 2691750 B	17-12-1997
			JP 2122831 A	10-05-1990
			JP 2122830 A	10-05-1990
			JP 2689147 B	10-12-1997
			US 5128305 A	07-07-1992
			US 5049364 A	17-09-1991

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/01307

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01D53/86 B01J23/78

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 00 13789 A (PORZELLANWERK KLOSTER VEILSDORF GMBH ET AL.) 16. März 2000 (2000-03-16) Seite 1, Absatz 4 -Seite 2, Absatz 5; Ansprüche	1-3,9, 10,12, 14-16
A	DE 197 00 490 A (INOCERMIC ) 16. Juli 1998 (1998-07-16) Seite -	1-20
X	EP 0 362 960 A (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY) 11. April 1990 (1990-04-11) Seite 3, Zeile 55 -Seite 4, Zeile 58; Anspruch 1	10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

25. April 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bogaerts, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern les Aktenzeichen  
PCT/EP 01/01307

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0013789 A	16-03-2000	DE 19841740 A AU 5857199 A	16-03-2000 27-03-2000
DE 19700490 A	16-07-1998	KEINE	
EP 362960 A	11-04-1990	JP 2099142 A JP 2784444 B JP 2099140 A JP 2691750 B JP 2122831 A JP 2122830 A JP 2689147 B US 5128305 A US 5049364 A	11-04-1990 06-08-1998 11-04-1990 17-12-1997 10-05-1990 10-05-1990 10-12-1997 07-07-1992 17-09-1991